

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012712

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C23C 2/28

C23C 2/02

C23C 2/06

C23C 2/20

C23C 28/02

(21)Application number : 09-173720

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.06.1997

(72)Inventor : MORIMOTO YASUhide
NISHIMURA KAZUMI

(30)Priority

Priority number : 09109975

Priority date : 28.04.1997

Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF HIGH TENSILE STRENGTH GALVANNEALED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem in a P-containing high tensile strength steel sheet that alloying reaction after hot dip galvanizing is slow and resultantly productivity is deteriorated and to provide a method of manufacture of a galvanized steel sheet improved in a plating-layer-alloying velocity and excellent in plating adhesion.

SOLUTION: A high tensile strength steel sheet, containing 0.02-0.2 wt.% P, or a high tensile strength steel sheet, containing one or more kinds among, by weight, 0.02-2.5% Si, 0.3-2.5% Mn, and 0.1-6.0% Cr, is coated with (0.002 to 2.0) g/m² of Cu or Cu alloy and subjected to heating reduction treatment. Subsequently, the steel sheet is hot-dip galvanized in a galvanizing bath containing 0.05-0.25 wt.% Al and, if necessary, 0.1-1.0 wt.% Mg. After wiping, alloying heating treatment is applied at 460-550° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than dismissal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

24.02.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12712

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 2/28
2/02
2/06
2/20
28/02

C 2 3 C 2/28
2/02
2/06
2/20
28/02

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-173720
(22) 出願日 平成9年(1997) 6月30日
(31) 優先権主張番号 特願平9-109975
(32) 優先日 平9(1997) 4月28日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72) 発明者 森本 康秀
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内
(72) 発明者 西村 一実
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内
(74) 代理人 弁理士 椎名 強 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Pを含有する高張力鋼板の溶融亜鉛めっき後の合金化反応が遅く生産性が低下する問題を解消し、めっき層合金化速度を高め、しかもめっき密着性の良好な合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】 0.02~0.2重量%のPを含有する高張力鋼板またはSi:0.02~2.5重量%Mn:0.3~2.5重量%、Cr:0.1~6.0重量%のうち、一種以上を含有する高張力鋼板に、0.002~2.0g/m²のCuまたはCu合金を被覆し、加熱還元処理を行ったのち、Al0.05~0.25重量%および必要に応じてMg0.1~1.0重量%を含有する亜鉛めっき浴中で溶融亜鉛めっきし、ワイピング後、460~550℃で合金化加熱処理を行うことを特徴とするめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.02~0.2重量%のPを含有する高張力鋼板に、0.002~2.0g/m²のCuまたはCu合金を被覆し、加熱還元処理を行ったのち、Al0.05~0.25重量%を含有する亜鉛めっき浴中で溶融亜鉛めっきし、ワイピング後、460~550℃で合金化加熱処理を行うことを特徴とするめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 Si:0.02~2.5重量%
Mn:0.3~2.5重量%
Cr:0.1~6.0重量%

のうち、一種以上を含有する高張力鋼板に、0.002~2.0g/m²のCuまたはCu合金を被覆し、加熱還元処理を行ったのち、Al0.05~0.25重量%を含有する亜鉛めっき浴中で溶融亜鉛めっきし、ワイピング後、460~550℃で合金化加熱処理を行うことを特徴とするめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 亜鉛めっき浴がAl0.05~0.25重量%およびMg0.1~1.0重量%を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車、建材用途などを中心として、塗装後の耐食性およびめっき密着性等に優れることから、広く使用されている。最近、自動車の軽量化対策の一環として、ボディーの内板あるいは下周り部品、足周り部品などへの340~590MPaクラスの高張力鋼板適用への期待が高まっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】自動車用表面処理鋼板の一つとして、塗膜にきずが入った場合の塗膜ふくれ性などの塗装後の耐食性の観点から一般に溶融亜鉛めっき後合金化処理した合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されているが、Pを0.02~0.2重量%含有した高張力鋼板やSi:0.02~2.5重量%、Mn:0.3~2.5重量%、Cr:0.1~6.0重量%のうち、一種以上を含有した高張力鋼板においては、従来の無酸化還元(焼鈍)方式の溶融亜鉛めっき法においては、めっき前の焼鈍工程においてPなどの高強度のために添加された元素が粒界等に濃縮すること等に起因して、めっき層のZn-Fe合金化反応速度が遅く、他の鋼種に比較すると生産性が極めて悪いことが問題となっている。本発明の目的は、このような問題点を解消し、P添加系高張力鋼板の溶融亜鉛めっきにおいて合金化速度を速

め、生産性の高い高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することにある。

【0004】本発明者らはすでに、めっき層のZn-Fe合金化速度を速めるための方法の特開平4-333552号公報および特開平4-346644号公報で開示している。これら、プレNiめっきと急速低温加熱を利用した合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法は、例えばP:0.02~0.2%またはSi:0.02~2.5%を含有する高張力鋼板において合金化速度が、従来の高温の無酸化還元方式の溶融亜鉛めっき法よりも合金化処理時のZn-Fe合金化速度が改善される。しかし、この方法においては、プレNiめっき後に急速低温加熱が必須であることから、生産ラインにおいては、大幅な設備上の制約をうけ、また、通常の高温で行う無酸化還元方式、あるいはオール還元方式の溶融亜鉛めっきラインにおいては、プレNi層が加熱中に地鉄中に拡散してしまうことから、その効果が薄れるなど、実用上の問題点が多かった。そのため、通常のめっきラインにおいても適用できるより有効な前処理方法の開発が望まれていた。

【0005】本発明者らは、上記の課題を解決するために、さらに鋭意検討を続けたところ、Pを0.02~0.2%含有する高張力鋼板やSi:0.02~2.5重量%Mn:0.3~2.5重量%、Cr:0.1~6.0重量%のうち、一種以上を含有する高張力鋼板の表面にあらかじめCuもしくはCu合金を被覆したのち、通常の高温加熱還元方式で溶融亜鉛めっき後、合金化処理を行った場合に施したところ、めっき層のZn-Fe合金化速度が著しく向上し、例えば、通常Zn-Fe反応が進みにくい0.06%P鋼であっても、一定の合金化条件でFe反応量を30~50%程度増加させることができ、しかも、めっき密着性の高いめっき層が得られることを発見した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、この発見に基づいて完成したもので、その要旨とするところは下記の通りである。

(1) 0.02~0.2重量%のPを含有する高張力鋼板に、0.002~2.0g/m²のCuまたはCu合金を被覆し、加熱還元処理を行ったのち、Al0.05~0.25重量%を含有する亜鉛めっき浴中で溶融亜鉛めっきし、ワイピング後、460~550℃で合金化加熱処理を行うことを特徴とするめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0007】(2) Si:0.02~2.5重量%、Mn:0.3~2.5重量%、Cr:0.1~6.0重量%のうち、一種以上を含有する高張力鋼板に、0.002~2.0g/m²のCuまたはCu合金を被覆し、加熱還元処理を行ったのち、Al0.05~0.25重量%を含有する亜鉛めっき浴中で溶融亜鉛めっきし、ワイ

ピング後、460～550℃で合金化加熱処理を行うことを特徴とするめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(3) 上記亜鉛めっき浴がAl 0.05～0.25重量%およびMg 0.1～1.0重量%を含有することを特徴とする前記(1)または(2)に記載のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法にある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明者らは、極低C系高張力鋼板の表面に予め厚みの異なるCu処理(0.002～2g/m²)を浸漬法による置換めっきで行った後、水素10%—窒素雰囲気中で加熱温度780℃で60秒還元し、450℃のZn-Al(0.05～0.25%)浴中で3秒溶融亜鉛めっきし、ワイピングにより所定のめっき厚(60g/m²)とした。その後、合金化炉を用いて460～550℃で合金化処理を行い、めっき層中のFe反応量を測定することにより、Zn-Fe合金化の促進程度を詳細に調査した。その結果をもとに、以下に本発明における各条件の限定理由について述べる。

【0009】Pは高張力化添加元素として最も代表的である。まず、対象とする鋼におけるP量の範囲を0.02～0.2%の範囲内としたのはP 0.02%以上で通常の合金化溶融亜鉛めっき製造法において合金化速度の遅延が生じること、また、材質上強度を確保するためである。また、鋼中Pの上限を0.2%としたのは、材質上これ以上添加すると硬くなりすぎるためである。高張力化添加元素としてPを用いないときは、Si、Mn、Crのうち1種以上を添加した高張力鋼板を使用する。

【0010】Si量の範囲を0.02～2.5%の範囲内としたのは、Si 0.02%以上で通常の合金化溶融Znめっき製造法において、めっき濡れ性が低下するとともに、合金化速度の遅延が生じること、また、材質上強度を確保するためである。また、鋼中Siの上限を2.5%としたのは、材質上これ以上添加すると硬くなりすぎるためである。Mn量の範囲を0.3～2.5重量%の範囲としたのは、0.3%以上で強化効果が現れること、2.5%を上限としたのは、これ以上添加すると伸びに悪影響を及ぼすためである。

【0011】Cr量の範囲を0.1～6.0重量%の範囲としたのは、0.1%以上で強化効果が現れること、6.0%を上限としたのは、これ以上の添加では、強化の向上が見られないためである。なお、本発明の高張力合金化亜鉛めっき鋼板は、対象となる高張力鋼板の成分によらず全く同じ方法で製造が可能である。

【0012】次に、Cu処理層の付着量の下限を0.002g/m²としたのは、溶融亜鉛めっき鋼板の合金化処理速度が向上するための最小付着量が0.002g/m²であるためである。また、上限を2.0g/m²を超

えると溶融亜鉛めっき浴中へのCu溶出量が多くなりすぎることを考慮したことと、合金化速度向上効果が飽和するためである。また、それに加えて、製造コスト上の経済的な面も考慮して、本発明のCu処理層の付着量範囲を0.002～2.0g/m²とした。また、被覆材料としてNi、Fe、P、Co、Zn、Crなどを含有したCu合金を用いた場合についても検討を行ったが、CuによるZn-Fe合金化促進効果は、全く同様であった。

【0013】Cu被覆処理により合金化が促進される理由の詳細については不明であるが、Cuが地鉄中に侵入しにくく、高温加熱還元後もめっき—地鉄境界に残存することによって、めっき層のZn-Fe合金化速度を決定する最大の要因であると考えられているFe-Al-Zn系バリア層の形成を、なんらかの形で抑制しているためではないかと考えられる。めっき浴中Alの下限を0.05%としたのは、これ未満だと合金化処理時においてZn-Fe合金化が進みすぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達しすぎるためめっき密着性が劣化するためである。Alの上限を0.25%としたのは0.25%を超えるとめっき時にFe-Al-Zn系バリア層が形成されやすく合金化処理時において合金化が進まないためである。

【0014】また、めっき浴中に、さらに、Mgを含有させる場合においての、Mgの下限を0.1%と定めたのは、合金化促進効果とともに塗装傷部の耐赤錆性が向上する効果も認められたためである。上限を1%としたのは、それを超える浴中のドロスの発生量が大幅に増加するためである。また、さらに、めっき浴中には、通常、微量添加元素として添加される、Ni、Sb、Pb、Feを含んでいても、本発明の効果に特に影響はない。

【0015】合金化処理温度は460～550℃が最適である。460℃未満では合金化が進みにくく、550℃を超えると合金化が進みすぎ、地鉄界面合金層が発達しすぎてめっき密着性が劣化する。合金化時間については、特に定めないが、合金化温度とのバランスで決まり、10～40秒の範囲が実際の操業上適切である。めっき付着量についても、特に制約は設けないが、耐食性の観点から10g/m²以上、加工性の観点からすると150g/m²以下であることが望ましい。なお、下地のP添加系高張力鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板共に使用でき、また、通常の極低碳素系のTi、Nb、Bなどをさらに添加した高張力鋼板においても、本発明の高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を有効に適用できる。

【0016】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1) 極低碳素系0.03～0.18%P添加冷

延鋼板に、種々の方法でCu被覆処理を付着量を変化させて行った。表1に示すような、めっき条件、および合金化加熱処理条件下で、めっき鋼板を製造した。被覆処理液としては硫酸Cu 10 g/リットル、pH 0~3程度の硫酸酸性液を用い、浸漬やスプレーの処理時間を1~30秒の範囲で変化させて、Cu付着量を調節した。還元処理は10% H₂-N₂ 雰囲気中において780℃で60秒行い、460℃に冷却後、浴温460℃、AlおよびMgを表1に示した量含有する溶融亜鉛めっき浴

でめっきし、N₂ ワイピングで付着量を60 g/m² に調整した。その後、合金化炉で20秒間、合金化処理を行い、得られためっき鋼板について、めっき層のZn-Fe合金化度およびめっき密着性を比較した。評価法は、合金化度については外観によるめっき層中Fe反応量、めっき密着性については60度V曲げ試験により剥離具合をテープテストで判定した。評価は下記に示した基準により、5段階の評点法で行った。

【0017】

合金化度（評点3点以上が合格）

評点	外観	めっき層中鉄反応量（%）
5	均一	11~12%未満
4	ほぼ均一	10~11%未満
3	ほぼ均一	8~10%未満
2	不均一	7~8%未満
1	不均一	7%未満

【0018】

めっき密着度（評点3点以上が合格）

評点	剥離
5	剥離極微小
4	剥離微小
3	剥離小
2	剥離大
1	全面剥離

それぞれ表下欄外に示した基準により、5段階の評点法

で行った。

【0019】

【表1】

表 1

No	鋼中 P (%)	Cu被覆処理条件			めっき条件			めっき性能		備 考
		成分	処理法	付着量 (g/m ²)	浴中Al 量(%)	浴中Mg 量(%)	合金化温 度(°C)	合金化 度	密着 性	
1	0.06	Cu	浸漬	0.002	0.14	0.0	500	3	4	本 発 明
2	0.06	Cu	浸漬	0.01	0.14	0.0	500	4	4	
3	0.06	Cu	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
4	0.06	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
5	0.06	Cu	浸漬	1.0	0.14	0.0	500	5	5	
6	0.06	Cu	浸漬	2.0	0.14	0.0	500	5	5	
7	0.06	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	4	5	
8	0.03	Cu	浸漬	1.0	0.14	0.0	500	4	5	
9	0.18	Cu	浸漬	0.5	0.05	0.0	460	4	5	
10	0.06	Cu	浸漬	0.1	0.1	0.0	480	4	5	
11	0.06	Cu	浸漬	0.5	0.2	0.0	520	4	5	
12	0.06	Cu	スプレー	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
13	0.06	Cu	電気めっき	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
14	0.06	Cu-1%Ni	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
15	0.06	Cu-1%P	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
16	0.06	Cu-1%Fe	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
17	0.06	Cu	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
18	0.06	Cu	浸漬	0.1	0.14	0.3	500	5	5	
19	0.06	Cu	浸漬	0.1	0.14	0.5	500	5	5	
20	0.06	Cu	浸漬	0.1	0.14	1.0	500	5	5	
21	0.06	Cu	浸漬	<u>0.0018</u>	0.14	0.0	500	2	4	比 較 例
22	0.06	Cu	浸漬	0.5	<u>0.04</u>	0.0	460	2	2	
23	0.06	Cu	浸漬	0.5	<u>0.27</u>	0.0	540	2	5	
24	0.06	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	<u>560</u>	5	2	
25	0.06	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	<u>450</u>	2	5	
26	0.06	処理なし			0.14	0.0	500	1	5	

注) アンダーラインは本発明外

【0020】表1に示したとおり、本発明の製造方法で作成した高張力めっき鋼板は、合金化が促進されており、20秒という比較的短時間の合金化処理にもかかわらず、合金化度、めっき密着性ともに評点3以上と良好であった。それに対して、比較例においては、下線を付した条件が本発明の範囲外であるために合金化が遅く、合金化度、めっき密着性のいずれかの評点が2以下とめっき不良を示した。

【0021】(実施例2)表2に示すようなP以外の添加元素により強化された極低炭素冷延鋼板に、種々の方法でCu処理を付着量を変化させて行った。表2に示すようなめっき条件、および合金化加熱処理条件下で、本発明に示すめっき鋼板を製造した。被覆処理液としては硫酸Cu10g/リットル、pH0~3程度の硫酸酸性液を用い、浸漬やスプレーの処理時間を1~30秒の範

囲で変化させて、Cu付着量を調節した。還元処理は10%H₂-N₂雰囲気中において780°Cで60秒行い、460°Cに冷却後、浴温460°C、AlおよびMgを表2に示した量含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、N₂ワイピングで付着量を60g/m²に調整した。その後、合金化炉で20秒間、合金化処理を行い、得られためっき鋼板について、めっき層のZn-Fe合金化度およびめっき密着性を比較した。評価法は、合金化度については外観によるめっき層中Fe反応量、めっき密着性については60度V曲げ試験により剥離具合をテープテストで判定した。評価は実施例1と同様の基準により、5段階の評点法で行った。

【0022】

【表2】

表 2

No	鋼中 S i (%)	鋼中 M n (%)	鋼中 C r (%)	Cu被覆処理条件			めっき条件			めっき性能		備 考
				成分	処理法	付着量 (g/m ²)	浴中Al 量(%)	浴中鉛 量(%)	合金化温 度(°C)	合金 化度	密着 性	
27	1.0	0	0	Cu	浸漬	0.002	0.14	0.0	500	8	4	本 発 明
28	1.0	0	0	Cu	浸漬	0.01	0.14	0.0	500	4	4	
29	1.0	0	0	Cu	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	4	
30	1.0	1.5	0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
31	1.0	1.5	0	Cu	浸漬	1.0	0.14	0.0	500	5	5	
32	1.0	1.5	0	Cu	浸漬	2.0	0.14	0.0	500	5	5	
33	2.4	1.5	2.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	4	5	
34	0.03	1.5	2.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	4	5	
35	0	1.0	0	Cu	浸漬	1.0	0.14	0.0	500	5	5	
36	0	2.0	0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
37	0	0	1.0	Cu	浸漬	0.1	0.14	0.0	500	5	5	
38	0	0	5.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	4	5	
39	1.0	1.5	1.0	Cu	スプレー	0.5	0.05	0.0	460	5	5	
40	1.0	1.5	1.0	Cu	電気めっき	0.5	0.2	0.0	540	5	5	
41	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.4	0.14	0.1	500	5	5	
42	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.5	500	5	5	
43	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	1.0	500	5	5	
44	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
45	1.0	1.5	1.0	Cu-1%Ni	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
46	1.0	1.5	1.0	Cu-1%P	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
47	1.0	1.5	1.0	Cu-1%Fe	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
48	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	500	5	5	
49	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	<u>0.0018</u>	0.14	0.0	500	2	4	比 較 例
50	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	<u>0.04</u>	0.0	500	2	2	
51	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	<u>0.27</u>	0.0	540	2	4	
52	1.0	1.5	1.0	Cu	浸漬	0.5	0.14	0.0	<u>560</u>	5	2	

注) アンダーラインは本発明外

【0023】表2に示したとおり、本発明の製造方法で作成した高張力めっき鋼板は、合金化が促進されておらず、20秒という比較的短時間の合金化処理にもかかわらず、合金化度、めっき密着性ともに評点3以上と良好であった。それに対して、比較例においては、下線を付した条件が本発明の範囲外であるために合金化が遅く、合金化度、めっき密着性のいずれかの評点が2以下とめ

き不良を示した。

【0024】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、自動車、建材などの用途に利用されるめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板を非常に効率良く生産できる。従って、本発明は、工業的に価値の高い発明であるといえる。